

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157508

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 6 月20日

(51) Int. Cl. ⁶
C08F 4/642
210/16

識別記号
MFG
MJM

F I

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願平6-862

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 1 月10日

(31) 優先権主張番号 特願平5-32007

(32) 優先日 平 5 (1993) 2 月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-257075

(32) 優先日 平 5 (1993) 10月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 長谷川 彩樹

三重県四日市市別名 3 丁目 4 - 1

(72) 発明者 曾根 誠

三重県三重郡菰野町菰野2529

(72) 発明者 安田 彼佐美

三重県三重郡菰野町大羽根園呉竹町10- 4

(72) 発明者 矢野 明広

三重県四日市市別名 3 丁目 4 - 1

(54) 【発明の名称】 エチレン／ α -オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

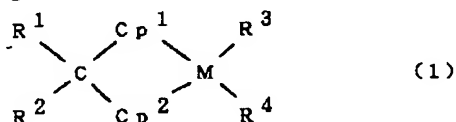
【目的】 高分子量のエチレン／ α -オレフィン共重合体を効率よく製造する。

【構成】 a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の α -オレフィンを共重合するエチレン／ α -オレフィン共重合体の製造方法において、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量 (Mw) が40000以上であるエチレン／ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) メタロセン化合物、 b) イオン化イオン性化合物及び c) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の α -オレフィンを共重合するエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、 a) メタロセン化合物として下記一般式(1)

【化1】



(式中、 $C p^1$ 、 $C p^2$ は各々独立してシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はこれらの置換体であり、 R^1 、 R^2 は各々独立してアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリール基、置換アリール基又は水素原子であり、Mはチタン又はジルコニウムであり、 R^3 、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示される化合物を用い、 b) イオン化イオン性化合物として上記 a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にする化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、 c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式(2)

【化2】



(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(Mw)が40000以上であるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項2】 置換基 $C p^2$ がフルオレニル基又はフルオレニル基の置換体であるメタロセン化合物を用いる請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項3】 置換基 R^1 、 R^2 の少なくとも一方がアリール基又は置換アリール基であるメタロセン化合物を用いる請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項4】 置換基 $C p^2$ がフルオレニル基又はフルオレニル基の置換体であり、かつ置換基 R^1 、 R^2 の少なくとも一方がアリール基又は置換アリール基であるメタロセン化合物を用いる請求項1に記載のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタロセン化合物、有機アルミニウム化合物及びイオン化イオン性化合物を構成成分とする触媒を用いた高分子量のエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン及び一般の α -オレフィンを低圧チーグラ法によって重合する方法は当該技術分野では公知である。この目的のために使用される触媒は、周期表第1A属から第3A属元素の有機金属化合物又は水素化合物と混合した遷移金属(周期表第3B属から第2B属元素)の化合物から、懸濁液又は溶液中で操作して、あるいは溶媒又は希釈剤の不在下に操作することにより一般に調製されている。

【0003】ところで、上記触媒のほかに、最近、オレフィンの重合において活性のある特殊な種類の触媒が開発されてきており、その触媒としてチタン、ジルコニウム又はハフニウム(周期表第4B属)等の金属のシクロペンタジエニル誘導体とアルミノキサンとを組み合わせたものが知られている(例えば、J. Boor著「チーグラ・ナッタ触媒および重合」Academic Press, New York (1979)あるいはH. Sinn及びW. Kaminsky著Adv. Organomet. Chem. 1899 (1980))。そして、これらの触媒は、触媒活性が高いという利点と立体規則性オレフィン重合体を生成する能力を有するものである。また、特開平1-503788号公報には、遷移金属化合物及びアルミノキサンを触媒に用いた高压高温法によるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法が記載されている。

【0004】しかし、これらの触媒を大規模に産業上使用することを妨げてきた主たる原因は、基本的にはアルミノキサンを再現性ある形態で合成することが困難であり、そのため適切な再現特性を備えた触媒ならびに重合体類を調製することが困難である点と、アルミノキサンは高価であるにもかかわらず、十分な活性を得るためには遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用比率を著しく高くしなければならないという点であった。

【0005】そこで、この欠点を解決するために、特開平3-207704号公報にはメタロセン化合物とイオン化イオン性化合物を反応させることにより製造したイオン性メタロセン化合物を触媒として用いることが提案されている。また、再公表特許92-1723号公報には、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物とを反応せしめ、更に反応物にイオン化イオン性化合物を接触させてなる触媒系を用いた α -オレフィンの重合方法が記載されており、このような触媒系がオレフィン重合触媒として有利に使用されることが開示されている。

【0006】しかしながら、これらの触媒を用いて高温

下でエチレンと α -オレフィンの共重合を行なった場合、生成する重合体は分子量が低いという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの課題を解決するためになされたものであり、その目的は高温下において、高分子量のエチレン/ α -オレフィン共重合体を製造する方法を提供することにある。

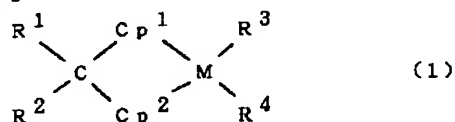
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定のイオン性メタロセン触媒を用いて重合温度120℃以上でエチレンと α -オレフィンを共重合すると、高分子量のエチレン/ α -オレフィン共重合体が見出され、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、a)メタロセン化合物、b)イオン化イオン性化合物及びc)有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の α -オレフィンを共重合するエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、a)メタロセン化合物として下

記一般式(1)

【0009】

【化3】



【0010】(式中、 Cp^1 、 Cp^2 は各々独立してシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はこれらの置換体であり、 R^1 、 R^2 は各々独立してアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリール基、置換アリール基又は水素原子であり、Mはチタン又はジルコニウムであり、 R^3 、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示される化合物を用い、b)イオン化イオン性化合物として上記a)メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c)有機アルミニウム化合物として下記一般式(2)

【0011】

【化4】



【0012】(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120

℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(Mw)が40000以上であるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法である。

【0013】本発明で用いられるa)メタロセン化合物は一般式(1)で示される化合物であり、その具体的な化合物としてはイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(t-ブチル)フルオレニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(t-ブチル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(t-ブチル)フルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(t-ブチル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(t-ブチル)フルオレニル)チタニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ(t-ブチル)フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)チタニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)チタニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)チ

50

【0014】また、本発明において用いられるb)イオン化イオン性化合物は上記a)メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物であり、具体的にはトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(m-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(m-トリル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(m-トリル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トロピリウムテトラキス(m-トリル)ボレート、トロピリウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(フェニル)ボレート、リチウムテトラキス(p-トリル)ボレート、リチウムテトラキス(m-トリル)ボレート、リチウムテトラキス(2,4-

ージメチルフェニル) ボレート、リチウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、リチウムテトラフルオロボレート、ナトリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ナトリウムテトラキス (フェニル) ボレート、ナトリウムテトラキス (p-トリル) ボレート、ナトリウムテトラキス (m-トリル) ボレート、ナトリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、ナトリウムテトラフルオロボレート、カリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、カリウムテトラキス (フェニル) ボレート、カリウムテトラキス (p-トリル) ボレート、カリウムテトラキス (m-トリル) ボレート、カリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、カリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、カリウムテトラフルオロボレートなどのホウ素化合物あるいはトリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (フェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、

リチウムテトラフルオロアルミネート、ナトリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラフルオロアルミネート、カリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、カリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、カリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラフルオロアルミネートなどのアルミニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】更に、本発明において用いられるc) 有機アルミニウム化合物は一般式(2)で示される化合物であり、これらの具体的な化合物としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、トリ (t-ブチル) アルミニウム、ジ (t-ブチル) アルミニウムクロライド、t-ブチルアルミニウムジクロライド、トリアミルアルミニウム、ジアミルアルミニウムクロライド、アミルアルミニウムジクロライド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】本発明において、上記のa) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物から触媒を調製する方法としては、例えば、これら化合物を不活性な溶媒下で混合する方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0017】また、用いるb) イオン化イオン性化合物の量はa) メタロセン化合物に対して0.1~100倍モル程度用いられ、特に0.5~30倍モル程度とすることが好ましい。

【0018】更に、c) 有機アルミニウム化合物の量は特に限定されないが、a) メタロセン化合物に対して1~10000倍モル程度用いられる。

【0019】本発明において用いられる炭素数3以上の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン又はスチレン等を挙げることができるが、これらに限定されことなく、これらの1種を用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0020】重合方法としては、溶媒を用いた溶液重合

法と公知の手段である高温高压法等が挙げられる。

【0021】溶液重合法としては、重合条件は以下のように挙げられる。重合温度は120℃以上であれば特に限定されないが、120～300℃が好ましい。また、重合時の圧力についても特に限定されないが、大気圧～200kg/cm²が好ましい。

【0022】高温高压法としては、重合条件は以下のように挙げられる。重合温度は120℃以上であれば特に限定されないが、120～300℃が好ましい。また、重合時の圧力についても特に限定されないが、300～3500kg/cm²が好ましい。

【0023】以上の方法により、重量平均分子量(Mw)が40000以上である高分子量のエチレン/α-オレフィン共重合体を得られる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】なお、重合操作、反応及び溶媒精製は、すべて不活性ガス雰囲気で行った。また反応に用いた溶媒等は、すべて予め公知の方法で精製、乾燥及び/又は脱酸素を行ったものを用い、反応に用いた化合物は、公知の方法により合成、同定したものを用いた。

【0026】更に、実施例で得られたエチレン/α-オレフィン共重合体のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(WATERS社製 150C型)を用い、カラムとしてTSK-GEL GMHHR-H(S)(東ソー(株)製)、溶離液としてo-ジクロロベンゼンを用い、測定温度140℃、測定濃度7mgサンプル/10ml、o-ジクロロベンゼンの条件下で測定した。

【0027】また、得られたエチレン/α-オレフィン共重合体の分岐数は、FT-IR(日本分光社製 5M型)を使用して測定した。

【0028】実施例1

溶媒として脂肪族系炭化水素(1Pソルベント1620(出光石油化学社製))600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150℃に設定した。そして、この反応器にエチレン圧20kg/cm²となるようにエチレンを導入した。

【0029】一方、別の容器においてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド0.5μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(アルミニウム20wt%)をアルミニウム当り125μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート1.0μmolをトルエン1mlに溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0030】混合物を反応器に導入した後、反応器を150℃に保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、反応生成物を得、更にこの得られた反応生成物を真空下、100℃で6時間乾燥した。その結果、25gのエチレン/ヘキセン共重合体を得られた。得られた共重合体のMw等の測定結果を表1に示す。

【0031】実施例2

エチレン圧を6kg/cm²とした以外は実施例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0032】実施例3

重合温度を170℃とした以外は実施例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0033】実施例4

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの代わりにトリピリウム(ペンタフルオロフェニル)ボレート1.0μmolを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【0034】実施例5

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの代わりにトリフェニルカルボニウム(ペンタフルオロフェニル)ボレート1.0μmolを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【0035】実施例6

加えるヘキセンの量を80mlとした以外は実施例3と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【0036】実施例7

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、トリイソブチルアルミニウム、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの使用モル数をそれぞれ0.25μmol、62.5μmol、0.5μmolとした以外は実施例3と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【0037】実施例8

ヘキセンの代わりにブテン20mlを用いた以外は実施例7と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【0038】実施例9

加えるブテンの量を70mlとした以外は実施例8と同様の方法により共重合を行った。その結果を表1に示す。

【0039】実施例10

[ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドの合成]ジフェニル(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)メタン3.1mmolをTH

F 30 ml に溶解し、 -70°C に冷却して、6.8 mmol の *n*-ブチルリチウムを滴下した。その後、室温まで昇温し、1 日室温で攪拌した後、THF を除去してヘキサン洗浄することによりオレンジ色の固体を得た。

【0040】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム 3.1 mmol に塩化メチレン 25 ml を加え、 -70°C に冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、濾過して固体を濾別した。得られた溶液を濃縮し、 -70°C に冷却することにより析出した結晶を溶液から濾別することにより、1.0 g のジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを以下に示す。

【0041】計算値 (%) C: 67.8 wt %, H: 4.5 wt %, Cl: 12.1 wt %

実測値 (%) C: 66.5 wt %, H: 4.8 wt %, Cl: 11.9 wt %

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3): 6.1~8.1 (16H, Flu-H, Ph-H), 5.8 (t, 2H, Cp-H), 6.4 (t, 2H, Cp-H), 2.1 (s, 6H, Me)

なお、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのチャートを図 1 に示す。

【0042】〔重合〕溶媒として脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学社製)) 600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 170°C に設定した。そして、この反応器にエチレン圧 20 kg/cm^2 となるようにエチレンを導入した。

【0043】一方、別の容器においてジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド 0.25 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (アルミニウム 20 wt %) をアルミニウム当り 62.5 μmol 加えて 1 時間攪拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.5 μmol をトルエン 0.5 ml に溶解した溶液に加え 10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0044】混合物を反応器に導入した後、反応器を 170°C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間攪拌し、反応生成物を得、更に、この得られた反応生成物を真空中、 100°C で 6 時間乾燥した。その結果、34 g のエチレン/ヘキセン共重合体を得られた。得られた共重合体の Mw 等の測定結果を表 1 に示す。

【0045】実施例 11

〔ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2,

7-ジ (t-ブチル) フルオレニル) ジルコニウムジクロライドの合成〕ジフェニル (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (t-ブチル) フルオレニル) メタン 10.6 mmol を THF 30 ml に溶解し、 -70°C に冷却して、23.3 mmol の *n*-ブチルリチウムを滴下した。その後、室温まで昇温し、1 日室温で攪拌した後、THF を除去してヘキサン洗浄することによりオレンジ色の固体を得た。

【0046】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム 10.6 mmol に塩化メチレン 50 ml を加え、 -70°C に冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、濾過して固体を濾別した。得られた溶液を濃縮し、 -70°C に冷却することにより析出した結晶を溶液から濾別することにより、3.0 g のジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (t-ブチル) フルオレニル) ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを以下に示す。

【0047】計算値 (%) C: 70.0 wt %, H: 5.7 wt %, Cl: 10.6 wt %

実測値 (%) C: 69.3 wt %, H: 6.2 wt %, Cl: 11.3 wt %

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3): 6.4~8.1 (16H, Flu-H, Ph-H), 5.8 (t, 2H, Cp-H), 6.4 (t, 2H, Cp-H), 1.2 (s, 18H, tBu)

〔重合〕溶媒として脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学社製)) 600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 170°C に設定した。そして、この反応器にエチレン圧 20 kg/cm^2 となるようにエチレンを導入した。

【0048】一方、別の容器においてジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ (t-ブチル) フルオレニル) ジルコニウムジクロライド 0.25 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (アルミニウム 20 wt %) をアルミニウム当り 62.5 μmol 加えて 1 時間攪拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.5 μmol をトルエン 0.5 ml に溶解した溶液に加え 10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0049】混合物を反応器に導入した後、反応器を 170°C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間攪拌し、反応生成物を得、更に、この得られた反応生成物を真空中、 100°C で 6 時間乾燥した。その結果、36 g のエチレン/ヘキセン共重合体を得られた。得られた共重合体の Mw 等の測定結果を表 1 に示す。

【0050】比較例1

溶媒として脂肪族系炭化水素（IPソルベント1620（出光石油化学社製））600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150℃に設定した。そして、この反応器にエチレン圧20kg/cm²となるようにエチレンを導入した。

【0051】一方、別の容器においてエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド1.0μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（アルミニウム20wt%）をアルミニウム当り250μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート2.0μmolをトルエン1mlに溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0052】混合物を反応器に導入した後、反応器を150℃に保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、反応生成物を得、更にこの得られた反応生成物を真空下、100℃で6時間乾燥した。その結果、40gのエチレン／ヘキセン共重合体得られた。得られた共重合体のMw等の測定結果を表1に示す。

【0053】比較例2

エチレン圧を6kg/cm²とした以外は比較例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0054】比較例3

重合温度を170℃とした以外は比較例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0055】比較例4

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド1.0μmolの代わりにビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド1.0μmolを用いた以外は比較例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0056】比較例5

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド1.0μmolの代わりにジメチルシリレンビス（2，4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド1.0μmolを用いた以外は比較例1と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

実施例	触媒化合物	B化合物	温度 (°C)	α -オレフィン (ml)	エチレン (kg/cm ²)	収量 (g)	Mw	M_w/M_n	融点 (°C)	分岐数 ($\times 1000$)
実施例 1	Zr-1	B-1	150	ヘキセン-1 20	20	25	75700	2.0	115	7.4
実施例 2	Zr-1	B-1	150	ヘキセン-1 20	6	16	54700	1.9	104	21.7
実施例 3	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1 20	20	11	56300	1.9	119	7.0
実施例 4	Zr-1	B-2	150	ヘキセン-1 20	20	37	73500	1.9	115	7.3
実施例 5	Zr-1	B-3	150	ヘキセン-1 20	20	12	77000	1.9	115	7.5
実施例 6	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1 80	20	36	56300	1.9	100	
実施例 7	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1 20	20	30	49000	2.0	120	
実施例 8	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1 20	20	38	51200	1.8	122	
実施例 9	Zr-1	B-1	170	ヘキセン-1 70	20	22	48400	1.5	93	
実施例 10	Zr-2	B-1	170	ヘキセン-1 20	20	34	66100	1.8	120	
実施例 11	Zr-3	B-1	170	ヘキセン-1 20	20	36	67500	1.7	120	
比較例 1	Zr-4	B-1	150	ヘキセン-1 20	20	40	20400	2.2	124	5.9
比較例 2	Zr-4	B-1	150	ヘキセン-1 20	6	26	15400	2.2	112	10.5
比較例 3	Zr-4	B-1	170	ヘキセン-1 20	20	28	16500	2.0	124	6.3
比較例 4	Zr-5	B-1	150	ヘキセン-1 20	20	24	14200	1.9	126	5.2
比較例 5	Zr-6	B-1	150	ヘキセン-1 20	20	21	23500	2.0	124	5.4

Zr-1: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, Zr-2: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di-Me-Flu})\text{ZrCl}_2$, Zr-3: $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-di-(t-Bu)-Flu})\text{ZrCl}_2$

Zr-4: $\text{Et}(\text{inde})_2\text{ZrCl}_2$, Zr-5: Cp_2ZrCl_2 , Zr-6: $\text{Me}_2\text{Si}(2,4\text{-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$

B-1: $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B-2: $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B-3: $\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

【0058】実施例 12

高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。エチレン、ヘキセンを連続的に反応器内に圧入し、全圧を 950 kg/cm^2 に、ヘキセン濃度を 31.4 モル%になるように設定した。そして、反応器を 150 40 rpm で撹拌した。

【0059】別の容器で、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムシクロライドのトルエン溶液に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当り 250 倍モルになるように加えた。更に、そこに N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当り 2 倍モルになるように加えて、触媒溶液を得た。

【0060】その後、得られた触媒溶液を反応器に供給 50

し、反応器の温度を 193°C になるように設定して連続的に重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0061】実施例 13

重合温度を 180°C 並びにヘキセン濃度を 28.8 モル%とした以外は実施例 12 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0062】実施例 14

重合温度を 165°C 並びにヘキセン濃度を 19.0 モル%とした以外は実施例 12 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0063】実施例 15

N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートの代わりにトロピリウム（ペンタフルオロフェニル）ボレーート並びにヘキセン濃度を 32.6 モル%とした以外は実施例 13 に従って重合を行

17

った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0064】実施例 16

重合温度を 165℃並びにヘキセン濃度を 33.0 モル%とした以外は実施例 15 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0065】実施例 17

トリイソブチルアルミニウムの代わりにトリエチルアルミニウム並びにヘキセン濃度を 33.5 モル%とした以外は実施例 14 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0066】実施例 18

高温高压重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレン、ヘキセンを連続的に反応器内に圧入し、全圧を 1500 kg/cm² に、ヘキセン濃度を 41.2 モル%になるように設定した。そして、反応器を 1500 rpm で攪拌した。

【0067】別の容器でジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当り 250 倍 20 モルになるように加えた。更に、そこに N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当り 1 倍モルになるように加えて触媒溶液を得た。

【0068】その後、得られた触媒溶液を反応器に供給し、反応器の温度を 155℃になるように設定して連続的に重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0069】実施例 19

重合温度を 180℃とし、ヘキセンの代わりにブテンを用い、その濃度を 39.4 モル%とし、更に圧力を 90 30 kg/cm² とした以外は実施例 18 と同様に共重合

18

を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0070】実施例 20

重合温度を 153℃とし、ブテン濃度を 53.9 モル%とした以外は実施例 19 と同様に共重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0071】実施例 21

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの代わりにジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ（t-ブチル）フルオレニル）ジルコニウムジクロライドを用い、重合温度を 150℃とし、ブテン濃度を 66.8 モル%とした以外は実施例 19 と同様に共重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0072】実施例 22

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの代わりにジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドを用い、重合温度を 155℃とし、ブテンの代わりにヘキセンを用い、その濃度を 30.0 モル%とした以外は実施例 19 と同様に共重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0073】比較例 6

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライドの代わりにエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライドを用い、重合温度を 155℃並びにヘキセン濃度を 32.0 モル%とした以外は実施例 12 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0074】

【表 2】

	重合温度 (°C)	溶剤組成	B化合物	Al化合物	Zr/B/Al (モル比)	Zr 触媒濃度 (μmol)	エチレン圧 (kg/cm^2)	コモノマー (mol%)	触媒溶液供給速度 (cc/hr)
実施例12	193	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキセン-1 31.4	120
実施例13	180	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキセン-1 28.8	120
実施例14	165	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 19.0	70
実施例15	180	Zr-1	B-2	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 32.6	205
実施例16	165	Zr-1	B-2	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 33.0	225
実施例17	165	Zr-1	B-1	Et ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 33.5	315
実施例18	155	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	1500	ヘキセン-1 41.2	45
実施例19	180	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	900	ブテン-1 39.4	100
実施例20	163	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	900	ブテン-1 53.9	110
実施例21	150	Zr-3	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	300	900	ブテン-1 65.8	305
実施例22	155	Zr-2	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	900	ヘキセン-1 30.0	140
比較例6	155	Zr-4	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキセン-1 32.0	290

Zr-1: Ph₂ C(Cp) (Flu) ZrCl₂, Zr-2: Ph₂ C(Cp) (2,7-di-Me-Flu) ZrCl₂Zr-3: Ph₂ C(Cp) (2,7-di-tBu-Flu) ZrCl₂, Zr-4: Et(inden)₂ ZrCl₂B-1: Ph(Me)₂ NH • B(C₆F₅)₄, B-2: C₇H₇ • B(C₆F₅)₄

	生産性 (kg/hr)	Mw ($\times 10^{-4}$)	MWD	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	融点 (°C)
実施例12	13.3	5.94	1.8	9.1	0.925	117
実施例13	12.5	6.49	1.7	5.3	0.925	118
実施例14	8.8	7.72	1.8	2.2	0.929	124
実施例15	12.5	6.59	1.8	4.9	0.922	115
実施例16	11.5	7.42	1.9	3.1	0.918	112
実施例17	11.5	7.46	1.8	3.4	0.918	112
実施例18	14.1	6.00	1.7	3.4	0.911	108
実施例19	10.5	4.91	1.6	5.2	0.922	117
実施例20	8.4	5.23	1.7	7.0	0.882	59
実施例21	8.7	5.67	1.9	4.1	0.885	59
実施例22	10.0	7.28	2.0	0.9	0.918	118
比較例6	26.2	3.72	2.0	70.0	0.932	124

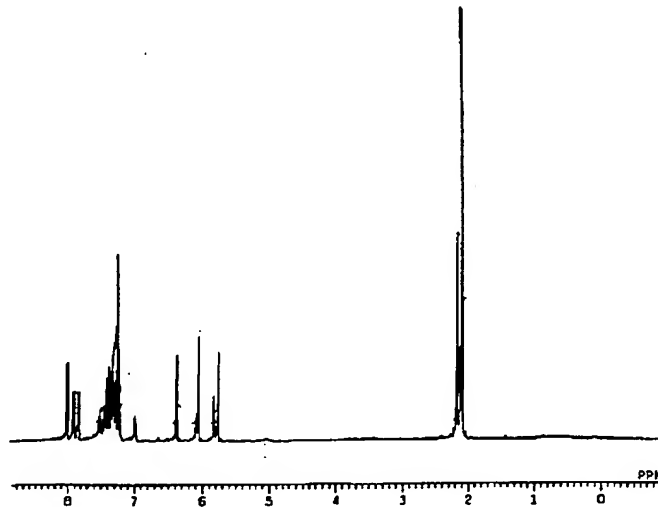
【0076】

【発明の効果】上述したように、特定のイオン性メタロセン触媒を用い、重合温度120℃以上の重合条件下において、エチレン/ α -オレフィン共重合を行なうことにより高分子量の共重合体を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例10において合成したジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2，7-ジメチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライドの¹H-NMRスペクトルチャートである。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年2月18日

【手続補正1】

【補正対象 類名】明細

【補正対象項目名】請求項1

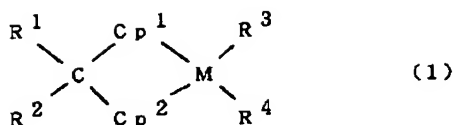
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 a) メタロセン化合物、 b) イオン化イオ

ン性化合物及び c) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の α -オレフィンを共重合するエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法において、 a) メタロセン化合物として下記一般式（1）

【化1】



(式中、 Cp^1 、 Cp^2 は各々独立してシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はこれらの置換体であり、 R^1 、 R^2 は各々独立してアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリール基、置換アリール基又は水素原子であり、 M はチタン又はジルコニウムであり、 R^3 、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示される化合物を用い、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にする化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式(2)

【化2】



(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(Mw)が40000以上であるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】ところで、上記触媒のほかに、最近、オレフィンの重合において活性のある特殊な種類の触媒が開発されてきており、その触媒としてチタン、ジルコニウム又はハフニウム(周期表第4B属)等の金属のシクロペンタジエニル誘導体とアルミノキサンとを組み合わせたものが知られている(例えば、J. Boor著「チーグラ・ナツタ触媒および重合」Academic Press, New York (1979)あるいはH. Sinn及びW. Kaminsky著 Adv. Organomet. Chem. 1899 (1980))。そして、これらの触媒は、触媒活性が高いという利点と立体規則性オレフィン重合体を生成する能力を有するものである。また、特開平1-503788号公報には、遷移金属化合物及びアルミノキサンを触媒に用いた高压高温法によるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方

法が記載されている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】しかし、これらの触媒を大規模に産業上使用することを妨げてきた主たる原因は、基本的にはアルミノキサンを再現性ある形態で合成することが困難であり、そのため適切な再現特性を備えた触媒ならびに重合体類を調製することが困難である点と、アルミノキサンは高価であるにもかかわらず、十分な活性を得るためには遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用比率を著しく高くしなければならないという点であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】そこで、この欠点を解決するために、特開平3-207704号公報にはメタロセン化合物とイオン化イオン性化合物を反応させることにより製造したイオン性メタロセン化合物を触媒として用いることが提案されている。また、WO92-1723号公報には、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物とを反応せしめ、更に反応物にイオン化イオン性化合物を接触させてなる触媒系を用いた α -オレフィンの重合方法が記載されており、このような触媒系がオレフィン重合触媒として有利に使用されることが開示されている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】(式中、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とする、重量平均分子量(Mw)が40000以上であるエチレン/ α -オレフィン共重合体の製造方法である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】更に、実施例で得られたエチレン/ α -オレフィン共重合体のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(WATERS社製150C型)を用い、カラムとしてTSK-GEL GMH

R-H (S) (東ソー (株) 製)、溶離液として α -ジクロロベンゼンを用い、測定温度 140°C 、測定濃度 $7\text{ mg (サンプル)}/10\text{ ml (}\alpha\text{-ジクロロベンゼン)}$ の条件下で測定した。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例 1

溶媒として脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学社製)) 600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 150°C に設定した。そして、この反応器に圧力が 20 kg/cm^2 となるようにエチレンを供給した。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】一方、別の容器においてジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド $0.5\text{ }\mu\text{mol}$ をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (トリイソブチルアルミニウム $20\text{ wt}\%$) をアルミニウム換算で $125\text{ }\mu\text{mol}$ 加えて 1 時間攪拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート $1.0\text{ }\mu\text{mol}$ をトルエン 1 ml に溶解した溶液に加え 10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】混合物を反応器に導入した後、反応器を 150°C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空下、 100°C で 6 時間乾燥した。その結果、 25 g のエチレン/ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体の Mw 等の測定結果を表 1 に示す。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】実施例 4

N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートの代わりにトリピリウムテトラ

キス (ペンタフルオロフェニル) ボレート $1.0\text{ }\mu\text{mol}$ を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により共重合を行った。その結果を表 1 に示す。

【手続補正 11】

【補正対象 書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】実施例 5

N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートの代わりにトリフェニルカルベニウム (ペンタフルオロフェニル) ボレート $1.0\text{ }\mu\text{mol}$ を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により共重合を行った。その結果を表 1 に示す。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム 3.1 mmol に塩化メチレン 25 ml を加え、 -70°C に冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、濾過して生成した固体を濾別した。濾液を濃縮し、 -70°C に冷却することにより析出した結晶を溶液から濾別することにより、 1.0 g のジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを以下に示す。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】[重合] 溶媒として脂肪族系炭化水素 (IP ソルベント 1620 (出光石油化学社製)) 600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 170°C に設定した。そして、この反応器に圧力が 20 kg/cm^2 となるようにエチレンを供給した。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】一方、別の容器においてジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド $0.25\text{ }\mu\text{mol}$ をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウム

のトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム 20 wt %）をアルミニウム換算で 62.5 μmol 加えて 1 時間攪拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.5 μmol をトルエン 0.5 ml に溶解した溶液に加え 10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】混合物を反応器に導入した後、反応器を 170℃ に保持したまま 1500 rpm で 1 時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空下、100℃ で 6 時間乾燥した。その結果、34 g のエチレン／ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体の Mw 等の測定結果を表 1 に示す。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】一方、別の容器で四塩化ジルコニウム 10.6 mmol に塩化メチレン 50 ml を加え、-70℃ に冷却した。そこに、先に得られたオレンジ色の固体の塩化メチレン溶液を加えた。その後、室温まで昇温し、濾過して生成した固体を濾別した。濾液を濃縮し、-70℃ に冷却することにより析出した結晶を溶液から濾別することにより、3.0 g のジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ（t-ブチル）フルオレニル）ジルコニウムジクロライドのオレンジ色結晶を得た。この化合物の元素分析値並びに $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを以下に示す。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】計算値（%） C: 70.0 wt %, H: 5.7 wt %, Cl: 10.6 wt %

実測値（%） C: 69.3 wt %, H: 6.2 wt %, Cl: 11.3 wt %

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3) : 6.4~8.1 (16H, Flu-H, Ph-H)、5.8 (t, 2H, Cp-H)、6.4 (t, 2H, Cp-H)、1.2 (s, 18H, tBu)

【重合】溶媒として脂肪族系炭化水素（IP ソルベント 1620（出光石油化学社製））600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温

度を 170℃ に設定した。そして、この反応器に圧力が 20 kg/cm² となるようにエチレンを供給した。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】一方、別の容器においてジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（2, 7-ジ（t-ブチル）フルオレニル）ジルコニウムジクロライド 0.25 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム 20 wt %）をアルミニウム換算で 62.5 μmol 加えて 1 時間攪拌した。次に、この混合物を、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.5 μmol をトルエン 0.5 ml に溶解した溶液に加え 10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】混合物を反応器に導入した後、反応器を 170℃ に保持したまま 1500 rpm で 1 時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空下、100℃ で 6 時間乾燥した。その結果、36 g のエチレン／ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体の Mw 等の測定結果を表 1 に示す。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】比較例 1

溶媒として脂肪族系炭化水素（IP ソルベント 1620（出光石油化学社製））600 ml を 1 l 反応器に加え、これにヘキセン 20 ml を加え、反応器の温度を 150℃ に設定した。そして、この反応器に圧力が 20 kg/cm² となるようにエチレンを供給した。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】一方、別の容器においてエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド 1.0 μmol をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（トリイソブチルアルミニウム 20 wt %）をアルミニウム換算で 250 μmol 加えて 1 時間

撹拌した。次に、この混合物を、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $2.0 \mu\text{mol}$ をトルエン 1 ml に溶解した溶液に加え 10 分間撹拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】混合物を反応器に導入した後、反応器を 150°C に保持したまま 1500 rpm で 1 時間撹拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空下、 100°C で 6 時間乾燥した。その結果、 40 g のエチレン／ヘキセン共重合体得られた。得られた共重合体の M_w 等の測定結果を表 1 に示す。

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】比較例 5

エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド $1.0 \mu\text{mol}$ の代わりにジメチルシランジイルビス（2，4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド $1.0 \mu\text{mol}$ を用いた以外は比較例 1 と同様の方法により共重合を行なった。その結果を表 1 に示す。

【手続補正 2 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】その後、得られた触媒溶液を反応器へ連続的に供給し、反応器の温度を 193°C になるように設定して重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【手続補正 2 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例 15

N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの代わりにトリピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート並びにヘキセン濃度を 32.6 mol\% とした以外は実施例 13 に従って重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【手続補正 2 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】その後、得られた触媒溶液を反応器へ連続的に供給し、反応器の温度を 155°C になるように設定して重合を行った。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

【手続補正 2 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】

【表 2】

	重合温度 (°C)	触媒配量	B化合物	Al化合物	Zr/B/Al (モル比)	Zr 触媒濃度 ($\mu\text{mol/l}$)	エチレン圧 (kg/cm^2)	コモノマー (mol%)	触媒溶液供給速度 (cc/hr)
実施例12	193	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキセン-1 31.4	120
実施例13	180	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキセン-1 28.8	120
実施例14	165	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 19.0	70
実施例15	180	Zr-1	B-2	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 32.6	205
実施例16	165	Zr-1	B-2	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 33.0	225
実施例17	165	Zr-1	B-1	Et ₃ Al	1/2/250	300	950	ヘキセン-1 33.5	315
実施例18	155	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	1500	ヘキセン-1 41.2	45
実施例19	180	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	900	ブテン-1 39.4	100
実施例20	153	Zr-1	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	650	900	ブテン-1 53.9	110
実施例21	150	Zr-3	B-1	i-Bu ₃ Al	1/1/250	300	900	ブテン-1 66.8	305
実施例22	155	Zr-2	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	300	900	ヘキセン-1 30.0	140
比較例6	155	Zr-4	B-1	i-Bu ₃ Al	1/2/250	650	950	ヘキセン-1 32.0	290

Zr-1: Ph₂ C(Cp) (Flu) ZrCl₂, Zr-2: Ph₂ C(Cp) (2,7-di-Me-Flu) ZrCl₂Zr-3: Ph₂ C(Cp) (2,7-di-t-Bu-Flu) ZrCl₂, Zr-4: Et(inden)₂ ZrCl₂B-1: Ph(Me)₂ NH • 3(C₆F₅)₄, B-2: C₇H₇ • B(C₆F₅)₄

【手続補正 2 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 5

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0 0 7 5】

【表 3】

	生産性 (kg/hr)	Mw ($\times 10^{-4}$)	MWD	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	融点 (°C)
実施例12	13.3	5.94	1.8	9.1	0.925	117
実施例13	12.5	6.49	1.7	5.3	0.925	118
実施例14	8.8	7.72	1.8	2.2	0.929	124
実施例15	12.5	6.59	1.8	4.9	0.922	115
実施例16	11.5	7.42	1.9	3.1	0.918	112
実施例17	11.5	7.46	1.8	3.4	0.918	112
実施例18	14.1	6.00	1.7	3.4	0.911	108
実施例19	10.5	4.91	1.5	5.2	0.922	117
実施例20	8.4	5.23	1.7	7.0	0.882	59
実施例21	8.7	5.67	1.9	4.1	0.885	59
実施例22	10.0	7.28	2.0	0.9	0.918	118
比較例6	26.2	3.72	2.0	70.0	0.932	124